

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/26871 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 9/00, 9/14, 9/36, A61L 15/42

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10848

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. September 2001 (20.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 47 717.8 27. September 2000 (27.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÄHNLE, Hans-Joachim [DE/DE]; Böhläckerstrasse 27, 67435 Neustadt (DE). BAUMGARTL, Horst [DE/DE]; Sternstr. 217, 67063 Ludwigshafen (DE). BECK, Martin [DE/DE];

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen



WO 02/26871 A1

(54) Title: HYDROPHILIC, OPEN-CELL, ELASTIC FOAMS WITH A MELAMINE/FORMALDEHYDE RESIN BASE, PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF IN HYGIENE PRODUCTS

(54) Bezeichnung: HYDROPHILE, OFFENZELLIGE, ELASTISCHE SCHAUMSTOFFE AUF BASIS VON MELAMIN/FORMALDEHYD-HARZEN, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG IN HYGIENEARTIKELN

(57) Abstract: The invention relates to open-cell, elastic foams consisting of melamine/formaldehyde resins having a drop absorption speed of less than five seconds and a formaldehyde emission in accordance with EU standard EN ISO 14184-1 of less than 100 mg formaldehyde/kg foam, to a method for producing hydrophilic, open-cell, elastic foams by (a) heating an aqueous solution or dispersion containing, respectively, at least one melamine/formaldehyde precondensate, an emulsifier, an expanding agent and a hardener, forming a foam and cross-linking the precondensate, (b) subsequently tempering the foam for a period of 1 to 180 minutes at 120 to 300 °C, whereby volatile parts are removed, and (c) treating, during or after tempering, with at least one hydrophilization agent and/or with ozone, a corona discharge or a plasma; and to the use of the foams in hygiene products for absorbing, distributing and immobilising body fluids.

(57) Zusammenfassung: Hydrophile, offenzellige, elastische Schaumstoffe aus Melamin/Formaldehyd-Harzen, die eine Tropfenaufnahmefähigkeit von weniger als 5 Sekunden und eine Formaldehyd-Emission nach der EU Norm EN ISO 14184-1 von weniger als 100 mg Formaldehyd / kg Schaustoff haben, Verfahren zur Herstellung von hydrophilen, offenzelligen, elastischen Schaumstoffen durch: (a) Erhitzen einer wässrigen Lösung oder Dispersion, die jeweils mindestens ein Melamin/Formaldehyd-Vorkondensat, einen Emulgator, ein Treibmittel und einen Härter enthalten, unter Ausbildung eines Schaumstoffs und Vernetzen des Vorkondensates, (b) anschließendes Tempern des Schaumstoffs während einer Zeit von 1 bis 180 Minuten bei 120 bis 300 °C, wobei flüchtige Anteile entfernt werden, und (c) Behandeln während des Temperns oder danach mit mindestens einem Hydrophilisierungsmittel und/oder mit Ozon, einer Coronaentladung oder einem Plasma, sowie Verwendung der Schaustoffe in Hygieneartikeln zur Aufnahme, Verteilung und Immobilisierung von Körperflüssigkeiten.

BEST AVAILABLE COPY

Hydrophile, offenzellige, elastische Schaumstoffe auf Basis von Melamin/Formaldehyd-Harzen, ihre Herstellung und ihre Verwendung in Hygieneartikeln

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft hydrophile, offenzellige, elastische Schaumstoffe auf Basis von Melamin/Formaldehyd-Harzen, ihre Herstellung und ihre Verwendung in Hygieneartikeln.

Aus der EP-A-0 017 621 und EP-A-0 017 672 sind offenzellige, elastische Schaumstoffe auf Basis von Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukten sowie Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt.

15 Nach dem aus der EP-A-0 037 470 bekannten Verfahren erfolgt die Herstellung von offenzelligen, elastischen Schaumstoffen aus Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukten besonders vorteilhaft durch Einwirkung von Mikrowellenenergie (Ultrahochfrequenzbestrahlung) auf eine wässrige Lösung oder Dispersion, die jeweils 20 ein Melamin/Formaldehyd-Vorkondensat, einen Emulgator, ein Treibmittel und einen Härter enthalten. Die Lösung bzw. Dispersion wird dabei derart erhitzt, daß sie aufschäumt und das Vorkondensat aushärtet. Die so erhältlichen Schaumstoffe emittieren geringe Mengen an Formaldehyd, wobei die Formaldehyd-Emission mit 25 zunehmender Temperatur und Feuchte des Schaumstoffs ansteigt.

Der Aufbau von Hygieneartikeln und die Verwendung von offenzelligen Schaumstoffen aus Melamin/Formaldehyd-Harzen als absorbiende Zwischenschicht werden in der älteren, nicht vorveröffentlichten DE-Anmeldung Nr. 100 34 505.0 ausführlich beschrieben.

Die dort angeführten Schaumstoffe aus Melamin/Formaldehyd-Harzen sind zwar hochgradig hydrophil, weisen aber eine verhältnismäßig hohe Formaldehydabgabe bei Kontakt mit Körperflüssigkeiten auf. Dadurch werden die Einsatzmöglichkeiten derartiger Schaumstoffe 35 in Hygieneartikeln erheblich eingeschränkt.

Aus der älteren, nicht vorveröffentlichten DE-Anmeldung Nr. 100 27 770.5 ist die Herstellung von Schaumstoffen aus formaldehydarmen, offenzelligen Melamin/Formaldehyd-Harzen mit einem Molverhältnis von Melamin/Formaldehyd von 1 : 1,0 bis 1 : 1,9 beschrieben. Diese Schaumstoffe emittieren selbst unter den im Hygienebereich üblichen warm / feucht Bedingungen weniger als 30 mg Formaldehyd/kg Schaumstoff (EU-Norm EN ISO 14 184-1, Wasserlagerung 1 h bei 40 Grad C). Sie erfüllen damit die an Babybekleidung ge40 stellten Forderungen des ÖKOTEX-Standard 100 (Qualitätssiegel der Textilindustrie für besonders schadstoffarme Textilien). Die erhebliche Reduktion der Formaldehyd-Emission wird jedoch mit einem

partiellen Verlust der hydrophilen Eigenschaften des Schaumstoffes erkauft, wodurch die Flüssigkeitsaufnahmgeschwindigkeit solcher Schaumstoffschichten absinkt.

5 Aus der WO-A-96/21682 sind Schaumstoffe bekannt, die aufgrund ihrer offenzelligen Struktur hervorragend zur Absorption wässriger Körperflüssigkeiten, insbesondere zur Blutabsorption geeignet sind. Die Schaumstoffe werden erhalten durch Polymerisation von (C₄-C₁₄)-Alkylacrylaten, (C₆-C₁₆)-Alkylmethacrylaten, (C₄-C₁₂)-Al-
10 kylstyrolen als Monomere, bevorzugt Styrol und Ethylstyrol als Comonomere, des weiteren aromatische Polyvinylverbindungen als Vernetzer; optional polyfunktionelle Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und Methacrylamide und Mischungen davon als zusätzliche Vernetzersubstanzen. Die Polymerisation findet innerhalb ei-
15 ner High-Internal-Phase-Emulsion (HIPE) vom Typ W/O statt, wobei das Gewichtsverhältnis von Wasserphase zu Ölphase 20 :1 bis 125 : 1 beträgt. Nach beendeter Polymerisation erfolgt das Waschen und Trocknen der Polymerschäume.

20 WO-A-97/07832, US-A-5,318,554 und US-A-5,550,167 betreffen die Herstellung offenzelliger Schaumstoffe auf Basis von HIPE-Emulsionen und deren Verwendung zur Absorption wässriger Körperflüssigkeiten. Die offenzelligen Schäume werden allerdings immer zusammen mit anderen Komponenten eingesetzt, die im Hygieneartikel
25 die endgültige Absorption (Immobilisierung) der Körperflüssigkeiten übernehmen. Diese Materialien haben zwar gute anwendungstechnische Eigenschaften, aber weisen dennoch klare Nachteile auf. So ist ihre Herstellung extrem aufwendig, weil der Prozess verfahrenstechnisch nur schwer zu kontrollieren ist. Der enorme Aufwand
30 an wässriger Phase (wässrige Salzlösung) ist weder ökonomisch noch ökologisch sinnvoll. Die Materialien tragen außerdem zur Hydrophilierung an der Oberfläche eine Salzschicht. Diese Schicht kann während des Gebrauchs abgelöst und in das Speichermedium des absorbent core ausgewaschen werden. Als Speichermedium werden in
35 der Regel Superabsorber eingesetzt. Es ist bekannt, dass Superabsorber das Phänomen der "Salzvergiftung" zeigen, d.h. ihre Aufnahmekapazität geht mit steigendem Salzgehalt der zu absorbierenden Lösung dramatisch zurück. Daher ist es nachteilig, die Salzfracht in den zu absorbierenden Körperflüssigkeiten zusätzlich zu
40 erhöhen.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, offenzellige, elastische Schaumstoffe auf Basis von Melamin/Formaldehydharzen zur Verfügung zu stellen, die hydrophil sind und deren Formaldehyd-Emission gegenüber bekannten Schaumstoffen aus Melamin/Formaldehydharzen deutlich erniedrigt ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit hydrophilen, offen-zelligen, elastischen Schaumstoffen aus Melamin/Formaldehyd-Harzen, die eine Tropfenaufnahmgeschwindigkeit von weniger als 5 Sekunden haben und deren Formaldehyd-Emission nach der EU Norm EN 5 ISO 14184-1 weniger als 100 mg Formaldehyd / kg Schaustoff beträgt.

Solche Schaumstoffe haben beispielsweise eine Dichte von 5 bis 200 g/l, eine spezifische Oberfläche (bestimmt nach BET) von mehr 10 als 0,5 m²/g und eine Free Swell Capacity von mehr als 20 g/g. Sie weisen z.B. im nassen Zustand eine Zugfestigkeit von >60 J/m² auf.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von hydrophilen, offenzelligen, elastischen Schaumstoffen, 15 wobei man

- (a) eine wässrige Lösung oder Dispersion, die jeweils mindestens ein Melamin/Formaldehyd-Vorkondensat, einen Emulgator, ein Treibmittel und einen Härter enthalten, unter Ausbildung eines Schaumstoffs und Vernetzen des Vorkondensates erhitzt,
- (b) den Schaumstoff dann während einer Zeit von 1 bis 180 Minuten bei 120 bis 300 °C tempert, wobei flüchtige Anteile entfernt werden, und
- (c) ihn während des Temperns oder danach mit mindestens einem Hydrophilierungsmittel und/oder mit Ozon, einer Coronaentladung oder einem Plasma behandelt.

Der Verfahrensschritt (a) ist aus dem Stand der Technik bekannt, vgl. die oben bereits abgehandelten Literaturstellen EP-A-0 017 30 621, EP-A-0 017 672 und EP-A-0 037 470. Das Molverhältnis von Melamin zu Formaldehyd beträgt beispielsweise 1 : 1,0 bis 1 : 5 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1 : 1,0 bis 1 : 1,9. Der bevorzugte Bereich ist aus der älteren, nicht vorveröffentlichten DE-Anmeldung Nr. 100 27 770.5 bekannt. Besonders vorteilhaft für 35 die Herstellung formaldehydärmer Melamin/Formaldehyd-Harze ist ein Molverhältnis von Melamin zu Formaldehyd von 1 : 1,3 bis 1 : 1,8. Das Verschäumen gemäß dem Verfahrensschritt (a) geschieht durch Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur oberhalb des Siedepunktes des Treibmittels und wird beispielsweise so durchgeführt, 40 daß zunächst ein geringer Viskositätsanstieg erfolgt, und der Vernetzungsvorgang unter starker Viskositätserhöhung im wesentlichen erst dann einsetzt, wenn der Schäumvorgang beendet ist. Schäumen der Mischung und Vernetzen des Vorkondensats können jedoch auch gleichzeitig erfolgen. Das Erhitzen der Mischung wird 45 beispielsweise durch Einwirkung von Heißluft, Wasserdampf und/oder Ausnutzen von Reaktionswärme vorgenommen. Das Aufschäumen der wässrigen Mischung aus Melamin/Formaldehyd-Vorkondensat, Emul-

gator, Treibmittel und Härter geschieht vorzugsweise durch Einwirkung von Mikrowellenenergie nach dem aus der EP-A-0 0 37 470 bekannten Verfahren.

5 Struktur und mechanische Eigenschaften der Schaumstoffe sind aus der EP-A- 0 017 672 bekannt:

- Rohdichte nach DIN 53 420 liegt zwischen 1,6 und 30, vorzugsweise zwischen 2 und 20 [g/l]
- 10 - Wärmeleitzahl nach DIN 52 612 ist kleiner als 0,06, vorzugsweise kleiner als 0,04 [W.m⁻¹K⁻¹];
- Stauchhärte nach DIN 53 577 bei 60% Stauchung, dividiert durch die Rohdichte liegt unter 0,3, vorzugsweise unter 0,2 [N.cm⁻²/g.l⁻¹], wobei bei der Bestimmung der Stauchhärte bei 60% Stauchung eine Wiedererholung des Schaumstoffs auf 70%, vorzugsweise mindestens 90% und insbesondere 95% seiner 15 ursprünglichen Abmessungen erfolgen muß.
- 20 - Elastizitätsmodul in Anlehnung an DIN 53 423, dividiert durch die Rohdichte liegt unter 0,25, vorzugsweise unter 0,15 [N.mm⁻²/g.l⁻¹].
- 25 - Biegeweg beim Bruch nach DIN 53 423 ist größer als 10, vorzugsweise größer als 15 [mm];
- Druckverformungsrest nach DIN 53 527 bei 50%iger Stauchung ist kleiner als 45%, vorzugsweise kleiner als 30% und insbesondere kleiner als 10%;
- 30 - Dynamische Steifigkeit nach DIN 18 165 bei einer Plattendicke von 50 mm ist kleiner als 20, vorzugsweise kleiner als 10 und insbesondere kleiner als 5 [N.cm⁻³];
- 35 - Entflammbarkeit nach DIN 4102: mindestens normalentflammbar, vorzugsweise schwerentflammbar
- Zugfestigkeit im nassen Zustand > 60 J/ m²
- 40 - Oberfläche des Schaums nach der BET-Methode > 0,5 m²/g.

Die Schaumstoffe auf Basis von Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukten, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, sind offenporig. Bei einer mikroskopischen Betrachtung der Schaumstoffe zeigt es sich, daß das Schaumgerüst eine Vielzahl miteinander verbundener, dreidimensional verzweigter Stege enthält. Melamin/Formalde-

hyd-Harzsäume sind beispielsweise dann ausreichend elastisch, wenn die Stege die in der EP-A- 0 017 672 beschriebenen Bedingungen erfüllen, d.h. das mittlere Verhältnis von Länge zu Dicke der Stege ist größer als 10 : 1, vorzugsweise größer als 12 : 1 5 und insbesondere größer als 15 : 1 und die Dichte der Stege mehr als 1,10, vorzugsweise mehr als 1,20 und insbesondere mehr als 1,30 g/cm³ beträgt. Länge und Dicke der Stege werden z.B. mikroskopisch bestimmt, die Dichte der Schaumstoffstege wird durch Tauchen der Schaumstoffe in eine geeignete Flüssigkeit wie Iso- 10 propanol nach dem archimedischen Prinzip bestimmt, vgl. EP-A-0 017 672.

Gemäß dem Verfahrensschritt (b) wird der Schaumstoff während einer Zeit von 1 bis 180 Minuten bei 120 bis 300°C getempert. Er 15 wird dabei vorzugsweise 3 bis 60 Minuten lang auf Temperaturen von 120 und 260 °C, besonders bevorzugt von 150 bis 250 °C erhitzt, wobei Wasser, Treibmittel und Formaldehyd weitgehend entfernt werden und eine Nachhärtung des Schaumharzes erfolgt. Diese Temperaturbehandlung kann unmittelbar anschließend an die Schaum- 20 herstellung in derselben Apparatur oder in einer nachgeschalteten Apparatur erfolgen; sie kann aber auch zu einem späteren Zeitpunkt unabhängig vom Schäumprozeß durchgeführt werden. Getemperte Schaumstoffe zeigen eine wesentlich geringere Neigung zum Schwinden und weisen eine geringere Gleichgewichtsfeuchte auf als ungetemperte Produkte. Auch die Formaldehyd-Emission der getemperten Schaumstoffe ist gegenüber der Formaldehydemission der ungetemperten Produkte stark verringert. Die Formaldehydabspaltung beträgt weniger als 100 mg Formaldehyd / kg Schaumstoff, bevorzugt weniger als 20 mg Formaldehyd / kg Schaumstoff (gemessen nach der 25 30 EU Norm ISO 14184-1).

Die Schaumstoffe können als Platten, Blöcke oder Bahnen mit einer Höhe von bis zu 2 m hergestellt werden oder als Schaumfolien mit einer Dicke von wenigen mm, z.B. 0,5 bis 7mm. Die bevorzugte 35 Schaumhöhe (in Schäumrichtung) liegt bei Verwendung von Mikrowellen der Frequenz 2,45 GHz zwischen 10 cm und 100 cm. Aus derartigen Schaumstoffblöcken können alle erwünschten Platten- bzw. Vliesstärken herausgeschnitten werden.

40 Um die Aufnahmefgeschwindigkeit der Schaumstoffe für Wasser und Körperflüssigkeiten zu erhöhen, werden sie im Verfahrensschritt (c) hydrophiliert, wobei die Hydrophilierung auch bereits während des Temperns durchgeführt werden kann, indem man beispielsweise den Melamin/Formaldehydharzschaumstoff zur Entfernung aller 45 flüchtigen Bestandteile mit heißer Luft durchströmt und dieser Temperluft hydrophilierende Substanzen beispielsweise in Form eines Aerosols hinzufügt. Auf diese Weise lässt sich eine Hydrophi-

lierung erzielen, ohne die Schaumstoffe nachträglich mit einem Hydrophilierungsmittel behandeln zu müssen.

Die Erzeugung der notwendigen Hydrophilie im Verfahrensschritt 5 (c) kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen, z.B. durch Behandlung mit mindestens einem Hydrophilierungsmittel und/oder Ozon, einer Coronaentladung oder einem Plasma.

Bei der Behandlung des Schaumstoffs mit einem Hydrophilierungsmittel kann es sich beispielsweise um eine Adsorption einer hydrophileren Komponente z.B. von Tensiden oder hydrophilen Polymeren, die gegebenenfalls eine hydrophobe Modifikation aufweisen, oder um eine chemische Anbindung von hydrophilen Reagenzien z.B. von Polyaminen, Polyepoxiden oder Polycarbonsäuren auf der Oberfläche des Schaumstoffs handeln. Eine Hydrophilierung der Oberfläche des Schaumstoffs kann auch durch Aufbringen von vernetzten Polymerisaten oder einer vernetzten, hydrophilen Hülle erfolgen, indem man z.B.

20 - Reagenzien, die mit sich selbst ein Netzwerk bilden können wie Kondensationsprodukte aus Epichlorhydrin und Polyamidoaminen oder Polyaminen oder

- Monomere oder Polymere, die mit einem zugesetzten Vernetzer 25 reagieren können, z.B. Polycarbonsäuren in Kombination mit multifunktionellen Epoxiden, mehrwertigen Alkoholen oder Polyaminen, Polyamine in Kombination mit multifunktionellen Epoxiden, Acrylaten oder Estern

30 auf die Schaumstoffe einwirken lässt. Die Hydrophilierungsmittel werden normalerweise in gelöster Form angewandt, indem sie in einem Lösemittel gelöst werden. Sie können auch in Form von wässrigen Dispersionen oder Dispersionen in einem organischen Lösemittel auf die zu hydrophilierenden Schaumstoffe appliziert werden. 35 Die Hydrophilierung kann z.B. durch Eintauchen des Melamin/Formaldehyd-Schaumstoffkörpers in die Flüssigkeit erfolgen, die das Hydrophilierungsmittel in gelöster oder in dispergierter Form enthält. Alternativ kann die Flüssigkeit mit dem gelösten oder dem dispergierten Hydrophilierungsmittel auch durch Aufsprühen 40 auf die Schaumstoffoberfläche appliziert werden. Danach wird das Lösemittel aus dem hydrophilisierten Schaumstoffkörper entfernt, z.B. durch Trocknen des Schaumstoffs.

Das Hydrophilierungsmittel reagiert mit dem zu hydrophilierenden 45 Melamin/Formaldehydharzschaum bzw. wird an den Polymeroberflächen adsorbiert. Die Menge an zugesetztem Hydrophilierungsmittel wird so bemessen, daß einerseits eine Hydrophilierung erfolgt, ohne

daß andererseits die mechanischen Eigenschaften des Schaumstoffes (Flexibilität) gestört werden. Bevorzugt wird das Hydrophilierungsmittel in einer solchen Menge zugesetzt, daß die resultierende Menge an Hydrophilierungsmittel 0,05 bis 100 Gew.-%, vor 5 zugsweise 0,1 bis 50 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Schaumstoff, beträgt.

Eine Hydrophilierung des Melamin/Formaldehydschaumstoffs ist beispielsweise durch Einwirkung mindestens eines Tensids auf den 10 Schaumstoff möglich. Besonders bevorzugt werden hautfreundliche Tenside zugesetzt. Beispiele für hautfreundliche Hydrophilierungsmittel sind öllösliche Tenside wie Sorbitanfettsäureester, Polyglycerol-Fettsäureester und Polyoxyethylen. Beispiele für Tenside obigen Typus sind TRIODAN® 20, ein kommerziell verfügbarer Polyglycerinester, und EMSORB® 2502, ein Sorbitansesquioleat. 15 Bevorzugte Sorbitanfettsäureester sind Sorbitanlaurat (z. B. SPAN® 20), Sorbitanmonooleat (SPAN® 80) und Kombinationen von Sorbitantrioleat (SPAN® 85) und Sorbitanmonooleat (SPAN® 80). Besonders bevorzugt ist die Kombination von Sorbitanmonooleat und 20 Sorbitantrioleat im Gewichtsverhältnis von größer als oder gleich 3:1, insbesondere bevorzugt von 4:1. Des Weiteren werden Kombinationen von Sorbitanlaurat mit bestimmten Polyglycerin-Fettsäureestern als Hydrophilierungsmittel eingesetzt. Polyglycerin-Fettsäureester werden erhalten aus esterbildenden Polyglycerinen und 25 Fettsäuren, vgl. beispielsweise US-A-3,637,774. Die Polyglycerine werden charakterisiert durch einen hohen Anteil an linearen (v.a. acyclischen) Diglycerinen, einem geringen Anteil Tri- oder höherer Polyglycerinen, und einem geringen Anteil zyklischer Diglycerine. Das Gewichtsverhältnis von Sorbitanlaurat zu Polyglycerin- 30 Fettsäureester liegt normalerweise zwischen 10:1 und 1:10, bevorzugt zwischen 4:1 und 1:1.

Weiterhin bevorzugt sind organisch modifizierte Polydimethylsiloxane vom Typ Nuwet® 500 oder modifizierte Silikone vom Typ Nu- 35 wet® 300 (Firma OSi). Sowohl im Falle der Polydimethylsiloxane als auch der Polysilikone sind die Produkte hydrophil modifiziert. Diese Modifizierung kann durch den Einbau von Amino, -Carboxy- oder Hydroxygruppen erfolgen. Ebenfalls möglich ist die Anbindung von Oligo- oder Polyethylenglycolseitenketten.

40 Als Hydrophilierungsmittel eignen sich außerdem acylierte Polyamine, die z.B. durch Reaktion von Polyaminen mit einbasischen Carbonsäuren erhältlich sind. Geeignete Polyamine sind beispielsweise Polyalkylenpolyamine mit mittleren Molmassen von 300 bis 45 1 Million, vorzugsweise von 500 bis 500 000. Bevorzugt eingesetzte Polyalkylenpolyamine sind Polyethylenimine.

Die einbasischen Carbonsäuren haben meistens 1 bis 18 C-Atome, z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Laurinsäure, Palmitsäure oder Stearinsäure. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen aus einer langkettigen Monocarbonsäure nacheinander

5 oder zusammen mit einem Polyalkylenpolyamin umzusetzen. Anstelle der Carbonsäuren kann man auch die Ester der Carbonsäuren einsetzen. Bei der Umsetzung der Polyalkylenpolyamine mit den Carbonsäuren oder deren Estern werden die NH₂- bzw. der NH-Gruppen der Polyalkylenpolyamine amidiert. Auf diese Weise können z.B. 5 bis 10 100, vorzugsweise 15 bis 85 % der Stickstoffatome im Polyalkylenpolyamin acyliert werden.

Weitere geeignete Hydrophilierungsmittel sind Polymere, die

15 i) wenigstens ein Polyisocyanat und

ii) wenigstens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und zusätzlich mindestens einer tertiären Aminogruppe

20 eingebaut enthalten. Dabei liegt im Polymer wenigstens ein Teil der tertiären Aminogruppen der Komponente ii) in Form von Ammoniumgruppen vor. Geladene kationische Gruppen lassen sich aus den tertiären Aminstickstoffen der Verbindungen der Komponente ii) 25 und/oder des Polymers entweder durch Protonierung oder durch Quaternierung erzeugen. Im Polymer liegt dann wenigstens ein Teil der tertiären Aminogruppen in Form seiner Umsetzungsprodukte mit wenigstens einem Neutralisierungs- (Protonierungs-) und/oder Quaternierungsmittel vor.

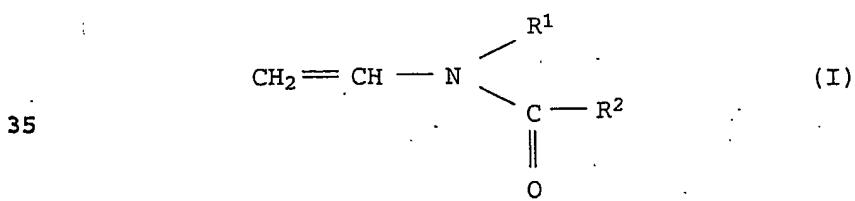
30 Die Polyisocyanate i) sind vorzugsweise ausgewählt unter Verbindungen mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen, Isocyanatpräpolymeren mit einer mittleren Anzahl von 2 bis 5 Isocyanatgruppen und Mischungen davon. Geeignet sind weiterhin Verbindungen, die zusätzlich 35 zu oder anstelle von freien Isocyanatgruppen funktionelle Gruppen aufweisen, welche Isocyanatgruppen freisetzen oder wie Isocyanatgruppen reagieren. Dazu zählen z. B. verkappte Isocyanatgruppen, Uretdiongruppen, Isocyanuratgruppen und/oder Biuretgruppen aufweisende Verbindungen. Bei den Isocyanuratgruppen aufweisenden 40 Verbindungen handelt es sich insbesondere um einfache Triisocyanatoisocyanurate, d. h. cyclische Trimere von Diisocyanaten, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanurtring aufweisenden Homologen. Als Verbindungen der Komponente ii) eignen sich z.B. tertiäre Amine, bei denen der Aminostickstoff drei 45 Substituenten aufweist, die vorzugsweise Hydroxylalkyl- und/oder Aminoalkylgruppen sind. Bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Komponente ii) sind beispielsweise Bis(aminopropyl)methylamin,

Bis(aminopropyl)piperazin, Methyldiethanolamin und Mischungen dieser Verbindungen.

Als kationische Polymere können sämtliche kationische synthetischen Polymeren verwendet werden, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten. Beispiele für solche kationische Polymere sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, Vinylimidazoleinheiten enthaltende Polymere, quaternäre Vinylimidazoleinheiten enthaltende Polymere, Kondensate aus Imidazol und Epichlorhydrin, verzweigte Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropfte vernetzte Polyamidoamine, Polyethylenimine, alkoxylierte Polyethylenimine, vernetzte Polyethylenimine, amidierte Polyethylenimine, alkylierte Polyethylenimine, Polyamine, Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate, wasserlösliche Polyadditionsprodukte aus multifunktionellen Aminen mit multifunktionellen Epoxiden, alkoxylierte Polyamine, Polyallylamine, Polydimethyldiallylammoniumchloride, basische (Meth)acrylamid- oder -estereinheiten enthaltende Polymere, basische quaternäre (Meth)acrylamid- oder -estereinheiten enthaltende Polymere, und/oder Lysinkondensate.

Unter kationischen Polymeren werden auch amphotere Polymerisate verstanden, die eine netto-kationische Ladung aufweisen, d.h. die Polymeren enthalten sowohl anionische als auch kationische Monomere einpolymerisiert, jedoch ist der molare Anteil der im Polymeren enthaltenen kationischen Einheiten größer als der der anionischen Einheiten.

Zur Herstellung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten
geht man beispielsweise von offenkettigen N-Vinylcarbonsäure-
30 amiden der Formel



aus, in der R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und für
 40 Wasserstoff und C₁- bis C₆-Alkyl stehen. Geeignete Monomere sind
 beispielsweise N-Vinylformamid (R¹=R²=H in Formel I) N-Vinyl-N-
 methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-
 Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinyl-
 propionamid. Zur Herstellung der Polymerisate können die genann-
 45 ten Monomeren entweder allein, in Mischung untereinander oder
 zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren
 polymerisiert werden. Vorzugsweise geht man von Homo- oder

Copolymerisaten des N-Vinylformamids aus. Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate sind beispielsweise aus US-A-4 421 602, US-A-5 334 287, EP-A-02 16 387 und EP-A-0 251 182 bekannt. Sie werden durch Hydrolyse von Polymerisaten, die die Monomeren der 5 Formel I einpolymerisiert enthalten, mit Säuren, Basen oder Enzymen erhalten.

Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen alle damit 10 copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat und Vinylether wie C₁- bis C₆-Alkylvinylether, z.B. Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind 15 ethylenisch ungesättigte C₃- bis C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinylestersäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile der genannten Carbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und 20 Ethylmethacrylat.

Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen oder bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 25 Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylamino-30 ethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropyl-acrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze 35 mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, 40 Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische

11

(Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und

5 Diethylaminopropylmethacrylamid.

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. In Frage kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide wie z.B. Diallyldimethylammoniumchloride.

20 Außerdem kommen als Comonomere Sulfogruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren oder Acrylsäure-3-sulfopropylester in Frage, 25 wobei der Gehalt der amphoteren Copolymerisate an kationischen Einheiten den Gehalt an anionischen Einheiten übertrifft, so daß die Polymeren insgesamt eine kationische Ladung haben.

Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

30

- 99,99 bis 1 mol-%, vorzugsweise 99,9 bis 5 mol-% N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und
- 0,01 bis 99 mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 95 mol-% andere, da-
35 mit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere in einpolymerisierter Form.

Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht 40 man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die durch Copolymerisieren von

- N-Vinylformamid mit

12

- Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, Acrylsäure, N-Vinylpyrrolidon oder C₁- bis C₆-Alkylvinylethern

5 und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z. B. 0,1 bis 100 mol-% beträgt.

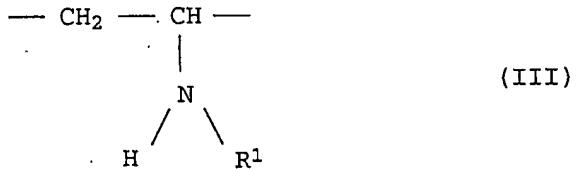
10 Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Hierbei entstehen aus den einpolymerisierten Monomeren der oben angegebenen Formel I durch Abspaltung der Gruppierung

15



20 wobei R² die dafür in Formel I angegebene Bedeutung hat, Polymerisate, die Vinylamineinheiten der Formel

25



enthalten, in der R¹ die in Formel I angegebene Bedeutung hat. Bei 30 Verwendung von Säuren als Hydrolysemittel liegen die Einheiten III als Ammoniumsalz vor.

Die Homopolymerisate der N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und ihre Copolymerisate können zu 0,1 bis 100, vorzugsweise 70 bis 35 100 mol-% hydrolysiert sein. In den meisten Fällen beträgt der Hydrolysegrad der Homo- und Copolymerisate 5 bis 95 mol-%. Der Hydrolysegrad der Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der 40 Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch 45 verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und Copolymeren können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% an Amidin-

einheiten enthalten, die z.B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen oder durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z.B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entsteht. Die Molmassen 5 der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate betragen z.B. 1000 bis 10 Millionen, vorzugsweise 10 000 bis 5 Millionen (bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 250 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung 10 bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%.

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfreie wäßrige Lösungen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten können beispiels- 15 weise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit Hilfe einer Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenngrenzen von beispielsweise 1000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis 300 000 Dalton hergestellt werden. Auch die unten be- schriebenen wäßrigen Lösungen von Amino- und/oder Ammoniumgruppen 20 enthaltenden anderen Polymeren können mit Hilfe einer Ultra- filtration in salzfreier Form gewonnen werden.

Polyethylenimine werden beispielsweise durch Polymerisation von Ethylenimin in wäßriger Lösung in Gegenwart von säureabspaltenden 25 Verbindungen, Säuren oder Lewis-Säuren hergestellt. Polyethylen- imine haben beispielsweise Molmassen bis zu 2 Millionen, vorzugs- weise von 200 bis 500 000. Besonders bevorzugt werden Poly- ethylenimine mit Molmassen von 500 bis 100 000 eingesetzt. Außer- dem eignen sich wasserlösliche vernetzte Polyethylenimine, die 30 durch Reaktion von Polyethyleniminen mit Vernetzern wie Epichlor- hydrin oder Bischlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten erhältlich sind. Auch amidische Polyethylenimine sind geeignet, die beispielsweise durch Amidierung von Polyethyleniminen mit C₁- bis 35 C₂₂-Monocarbonsäuren erhältlich sind. Weitere geeignete kat- ionische Polymere sind alkylierte Polyethylenimine und alkoxylierte Polyethylenimine. Bei der Alkoxylierung verwendet man z.B. pro NH-Einheit in Polyethylenimin 1 bis 5 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxideinheiten.

40

Geeignete Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltende Polymere sind außerdem Polyamidoamine, die beispielsweise durch Konden- sieren von Dicarbonsäuren mit Polyaminen erhältlich sind.

Geeignete Polyamidoamine erhält man beispielsweise dadurch, daß 45 man Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Poly- alkylenpolyaminen umsetzt, die 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispiels-

weise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Bei der Herstellung der Polyamidoamine kann man auch Mischungen von Dicarbonsäuren einsetzen, ebenso Mischungen aus mehreren Polyalkylenpolyaminen.

5 Geeignete Polyalkylenpolyamine sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bis-aminopropylethylendiamin. Die Dicarbonsäuren und Polyalkylenpolyamine werden zur Herstellung der Polyamidoamine auf höhere Temperaturen erhitzt, z.B. auf Temperaturen in dem Bereich von 120 bis 220, vorzugsweise 130 bis 180°C. Das bei der Kondensation entstehende Wasser wird aus dem System entfernt. Bei der Kondensation kann man gegebenenfalls auch Lactone oder Lactame von Carbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen einsetzen. Pro 10 Mol einer Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 15 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins.

Weitere Aminogruppen enthaltende Polymere sind mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine. Sie sind aus den oben beschriebenen 20 Polyamidoaminen durch Umsetzung mit Ethylenimin in Gegenwart von Säuren oder Lewis-Säuren wie Schwefelsäure oder Bortrifluorid-etheraten bei Temperaturen von beispielsweise 80 bis 100°C erhältlich. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise in der DE-B-24 34 816 beschrieben.

25 Auch die gegebenenfalls vernetzten Polyamidoamine, die gegebenenfalls noch zusätzlich vor der Vernetzung mit Ethylenimin gepfropft sind, kommen als kationische Polymere in Betracht. Die vernetzten, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine sind was-30 serlöslich und haben z.B. ein mittleres Molgewicht von 3000 bis 1 Million Dalton. Übliche Vernetzer sind z.B. Epichlorhydrin oder Bischlorhydrinether von Alkylenglykolen und Polyalkylenglykolen.

Weitere Beispiele für kationische Polymere, die Amino- und/oder 35 Ammoniumgruppen enthalten, sind Polydiallyldimethylammoniumchloride. Polymerisate dieser Art sind ebenfalls bekannt.

Weitere geeignete kationische Polymere sind Copolymerisate aus beispielsweise 1 bis 99 mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 mol-% 40 Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 mol-%, vorzugsweise 70 bis 30 mol-% an kationischen Monomeren wie Dialkylaminoalkyl-acrylamid, -ester und/oder -methacrylamid und/oder -methacryl-ester. Die basischen Acrylamide und Methacrylamide liegen ebenfalls vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in 45 quaternisierter Form vor. Als Beispiele seien genannt N-Trimethylammoniummethacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniummethacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniummethacrylesterchlorid,

N-Trimethylammoniummethylacrylesterchlorid, Trimethylammoniummethy-
lacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniummethylmethacrylamidmetho-
sulfat, N-Ethyldimethylammoniummethylacrylamidethosulfat, N-Ethyl-
dimethylammoniummethylmethacrylamidethosulfat, Trimethylammonium-
5 propylacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlo-
rid, Trimethylammoniumpropylacrylamidmethosulfat, Trimethylammo-
niumpropylmethacrylamidmethosulfat und N-Ethyldimethylammonium-
propylacrylamidethosulfat. Bevorzugt ist Trimethylammoniumpropyl-
methacrylamidchlorid.

10

Weitere geeignete kationische Monomere für die Herstellung von
(Meth)acrylamid-Polymerisaten sind Diallyldimethylammoniumhalo-
genide sowie basische (Meth)acrylate. Geeignet sind z.B.
Copolymerisate aus 1 bis 99 mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 mol-%
15 Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 mol-%, vorzugsweise
70 bis 30 mol-% Dialkylaminoalkylacrylaten und/oder -meth-
acrylaten wie Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Dimethyl-
aminoethylacrylat oder Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethyl-
aminopropylacrylat. Basische Acrylate oder Methacrylate liegen
20 vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quater-
narisierter Form vor. Die Quaternisierung kann beispielsweise mit
Methylchlorid oder mit Dimethylsulfat erfolgen.

Als kationische Polymere, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen
25 aufweisen, kommen auch Polyallylamine in Betracht. Polymerisate
dieser Art werden erhalten durch Homopolymerisation von Allyl-
amin, vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in
quaternarisierter Form oder durch Copolymerisieren von Allylamin
mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die oben als
30 Comonomere für N-Vinylcarbonsäureamide beschrieben sind.

Die kationischen Polymerisate haben z.B. K-Werte von 8 bis 300,
vorzugsweise 15 bis 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger
wäßriger Kochsalzlösung bei 25 % und einer Polymerkonzentration
35 von 0,5 Gew.-%). Bei einem pH-Wert von 4,5 haben sie beispiels-
weise eine Ladungsdichte von mindestens 1, vorzugsweise mindes-
tens 4 mVal/g Polyelektrolyt.

Bevorzugt in Betracht kommende kationische Polymere sind Polydi-
40 methyldiallyl ammoniumchlorid, Polyethylenimin, Vinylamineinheiten
enthaltende Polymere, basische Monomere einpolymerisiert enthal-
tende Copolymeren von Acrylamid oder Methacrylamid, Lysineinheiten
enthaltende Polymere oder deren Mischungen. Beispiele für bevor-
zugt in Betracht kommende kationische Polymere sind:

45

Polylysine mit M_w von 250 bis 250 000, vorzugsweise 500 bis 100.000 sowie Lysin-Cokondensate mit Molmassen M_w von 250 bis 250 000, wobei man als cokondensierbare Komponente z.B. Amine, Polyamine, Ketendimere, Lactame, Alkohole, alkoxylierte Amine, 5 alkoxylierte Alkohole und/oder nichtproteinogene Aminosäuren einsetzt,

10 Vinylamin-Homopolymere, 1 bis 99 % hydrolysierte Polyvinylformamide, Copolymerisate aus Vinylformamid und Vinylacetat, Vinyl-alkohol, Vinylpyrrolidon oder Acrylamid mit Molmassen von 3.000 - 500.000,

15 Vinylimidazol-Homopolymere, Vinylimidazol-Copolymere mit Vinylpyrrolidon, Vinylformamid, Acrylamid oder Vinylacetat mit Molmassen von 5.000 bis 500.000 sowie deren quaternäre Derivate,

Polyethylenimine, vernetzte Polyethylenimine oder amidierte Polyethylenimine mit Molmassen von 500 bis 3.000.000,

20 Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate, die als Aminkomponente Imidazol, Piperazin, C₁-C₈-Alkylamine, C₁-C₈-Dialkylamine und/oder Dimethylaminopropylamin enthalten und die eine Molmasse von 500 bis 250.000 aufweisen, und

25 basische (Meth)acrylamid- oder -estereinheiten enthaltende Polymere, basische quaternäre (Meth)acrylamid- oder -ester-einheiten enthaltende Polymere mit Molmassen von 10.000 bis 2.000.000.

30 Aminogruppen enthaltende Polymere, die als Hydrophilierungsmittel auf die Melamin/Formaldehydharz-Schaumstoffe aufgetragen sind, können gegebenenfalls darauf vernetzt werden. Eine Vernetzung der mit Aminogruppen enthaltenden Polymeren behandelten Schaumstoffe erzielt man beispielsweise durch Reaktion mit mindestens bifunktionellen Vernetzern wie Epichlorhydrin, Bis-chlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen, Polyepoxiden, multifunktionellen Estern, multifunktionellen Säuren oder multifunktionellen Acrylaten.

Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe auf Basis von Melamin/Formaldehydharzen werden in Hygieneartikeln zur Aufnahme, Verteilung und Immobilisierung von Körperflüssigkeiten, insbesondere von Blut, eingesetzt. Ihr hydrophiler Charakter erlaubt eine spontane Aufnahme wässriger Körperflüssigkeiten. Durch die offenzellige Struktur wird ein schneller Transport ins Schaumstoffinnere gewährleistet. Bei den Hygieneartikeln, die die erfindungsgemäß zu verwendenden Schaumstoffe enthalten, handelt es sich im wesent-

lichen um Babywindeln, Inkontinenzprodukte, Damenhygieneartikel, Wundauflagen oder Wundverbände.

Die Schaumstoffe auf Basis Melamin/Formaldehydharz zum erfundensgemäßen Einsatz auf dem Hygienesektor sind offenporig und hydrophil. Die Tropfenaufnahmgeschwindigkeit der erfundensgemäßen Melamin/Formaldehyd-Schaumstoffe beträgt weniger als 5 Sekunden, bevorzugt weniger als 2 Sekunden, besonders bevorzugt weniger als 1 Sekunde.

10

Die offenzelligen, elastischen Schaumstoffe werden vorzugsweise als flächige Gebilde in Form von Schaumvliesen mit einer Dicke von 0,1 bis 10 mm, vorzugsweise 1 bis 5 mm in Hygieneprodukten wie Babywindeln, Inkontinenz- und Damenhygieneartikeln oder als Wundauflagen bzw. in Verbandmaterialien eingearbeitet. Die Dichte der Schaumstoffe beträgt beispielsweise 5 bis 200 g/l, vorzugsweise 10 bis 50 g/l. Die Schäume weisen vorzugsweise eine Stegstruktur auf, haben eine spezifische Oberfläche, ermittelt nach der BET-Methode, von mehr als 0,5 m²/g, z.B. 1 bis 7 m²/g, verfügen über eine Free Swell Capacity von mehr als 20 g/g, z.B. 80 bis 120 g/g und haben im nassen Zustand eine Zugfestigkeit von > 60 J/ m², z.B. 100 bis 600 J/m².

Im allgemeinen liegt im Hygieneartikel eine Kombination aus flüssigkeitsundurchlässigem Backsheet, flüssigkeitsdurchlässigem Topsheet und absorbierender Zwischenschicht (absorbent core) vor. Derartige Hygieneartikel sind bekannt und beispielsweise in DE-G-92 18 991 und EP-A-0 689 818 beschrieben. Die absorbierende Zusammensetzung wird zwischen Topsheet und Backsheet fixiert. Optional können elastische Bündchen und selbstklebende Verschlüsse im Hygieneartikel integriert werden. Ein bevorzugter Aufbau eines Hygieneartikels ist beispielsweise aus der US-A-3,860,003 bekannt.

35 Beim Einsatz der hydrophilen, offenzelligen, elastischen Schaumstoffe in einem Hygieneartikel bestehen beispielsweise zwei Möglichkeiten der Gestaltung der Zwischenschicht:

1. Die Melamin/Formaldehyd-Schaumstoffsicht dient ohne weitere Schichten als absorbierende Zwischenschicht. Sie ist dann gleichzeitig Akquisitions- bzw. Akquisitions-/Distributions-Schicht und Speicherschicht.
2. Die absorbierende Zwischenschicht besteht aus (a) einer Melamin/Formaldehyd-Schaumstoffsicht, die als Akquisitions- bzw. Akquisitions-/Distributions-Schicht wirkt und (b) einer

Speicherschicht, die 10 - 100 Gew.-% hochquellfähiges Hydrogel enthält.

Die Speicherschicht stellt entweder eine Schicht aus einem Hydrogel oder Kompositionen dar, die hochquellfähige Hydrogele enthalten oder an denen sie fixiert sind. Jede Komposition ist geeignet, die die hochquellfähigen Hydrogele aufnehmen kann und die darüberhinaus in die absorbierende Zwischenschicht integriert werden kann. Eine Vielzahl derartiger Zusammensetzungen ist bereits bekannt und eingehend in der Literatur beschrieben. Eine Komposition zum Einbau der hochquellfähigen Hydrogele kann z. B. eine Fasermatrix sein, die aus einem Cellulosefasergemisch (air-laid web, wet laid web) oder aus synthetischen Polymerfasern (meltblown web, spunbonded web) oder aber aus einem Misch-Faserwerk aus Cellulosefasern und synthetischen Fasern besteht. Des Weiteren können offenporige Schäume oder ähnliches zum Einbau hochquellfähiger Hydrogele dienen.

Alternativ kann eine derartige Komposition durch Fusion zweier Einzelschichten entstehen, wobei eine oder besser eine Vielzahl an Kammern gebildet werden, die die hochquellfähigen Hydrogele enthalten. In diesem Fall sollte mindestens eine der beiden Schichten wasserdurchlässig sein. Die zweite Schicht kann entweder wasserdurchlässig oder wasserundurchlässig sein. Als Schichtenmaterial können Tissues oder sonstige Gewebe, geschlossene oder offenporige Schäume, perforierte Filme, Elastomere oder Gewebe aus Fasermaterial zum Einsatz gelangen. Wenn die Speicherschicht aus einer Komposition von Schichten besteht, sollte das Schichtenmaterial eine Porenstruktur aufweisen, deren Porenabmessungen klein genug sind, um die hochquellfähigen Hydrogelpartikeln zurückzuhalten. Obige Beispiele zur Komposition der Speicherschicht schließen auch Lamine aus mindestens zwei Schichten mit ein, zwischen die hochquellfähige Hydrogele eingebaut und fixiert sein können.

Des Weiteren kann die Speicherschicht aus einem Trägermaterial, wie z. B. einem Polymerfilm bestehen, auf dem die hochquellfähigen Hydrogelpartikel fixiert werden. Die Fixierung kann sowohl ein- als auch beidseitig vorgenommen werden. Das Trägermaterial kann wasserdurchlässig oder wasserundurchlässig sein.

In den obengenannten Kompositionen der Speicherschicht können die hochquellfähigen Hydrogele z.B. mit einem Gewichtsanteil von 10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 100 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 70 bis 100 Gew.-% vorliegen. Wenn die oben beschriebene Komposition der Speicherschicht eine Fasermatrix darstellt, so resultiert die absorbierende Zusammensetzung aus

einer Mischung von Fasermaterialien und hochquellfähigen Hydrogelen.

Die Speicherschicht kann vielfältige Fasermaterialien enthalten,
5 die als Fasernetzwerk oder Matrices zum Einsatz gelangen. Mit eingeschlossen von der vorliegenden Erfindung sind sowohl Fasern natürlichen Ursprungs (modifiziert oder unmodifiziert), als auch Synthesefasern.

10 Beispiele für Cellulosefasern schließen jene ein, die üblicherweise bei Absorptionsprodukten verwendet werden, wie Flauschzellstoff und Zellstoff vom Baumwolltyp. Die Materialien (Nadel- oder Laubhölzer), Herstellungsverfahren, wie chemischer Zellstoff, halbchemischer Zellstoff, chemothermischer mechanischer Zellstoff
15 (CTMP) und Bleichverfahren sind nicht besonders eingeschränkt. So finden beispielsweise natürliche Cellulosefasern wie Baumwolle, Flachs, Seide, Wolle, Jute, Ethylcellulose und Celluloseacetat Anwendung.

20 Geeignete synthetische Fasern werden hergestellt aus Polyvinylchlorid, Polyvinylflourid, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylverbindungen wie ORLON[®], Polyvinylacetat, Polyethylvinylacetat, löslicher oder unlöslicher Polyvinylalkohol. Beispiele für synthetische Fasern schließen thermoplastische
25 Polyoleinfasern, wie Polyethylenfasern (PULPEX[®]), Polypropylenfasern und Polyethylen-Polypropylen-Zweikomponentenfasern, Polyesterfasern, wie Polyethylenterephthalatfasern (DACRON[®] oder KODEL[®]), Copolyester, Polyvinylacetat, Polyethylvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyacryle, Polyamide, Copolyamide, Polystyrol und Copolymere der vorstehend genannten Polymeren, sowie Zweikomponentenfasern aus Polyethylenterephthalat-Polyethylen-Isophthalat-Copolymer, Polyethylvinylacetat/Polypropylen, Polyethylen/Polyester, Polypropylen/Polyester, Copolyester/Polyester, Polyamidfasern (Nylon), Polyurethanfasern, Poly-
30 styrolfasern und Polyacrylnitrilfasern ein. Bevorzugt sind Polyoleinfasern, Polyesterfasern und deren Zweikomponentenfasern. Weiterhin bevorzugt sind in der Wärme haftende Zweikomponentenfasern aus Polyolefin vom Hülle-Kern-Typ und Seite-an-Seite-Typ wegen ihrer ausgezeichneten Formbeständigkeit nach der Flüssigkeitsabsorption.

Die genannten synthetischen Fasern werden bevorzugt in Kombination mit thermoplastischen Fasern eingesetzt. Bei der Hitzebehandlung migrieren letztere teilweise in die Matrix des vorhandenen Fasermaterials und stellen so beim Abkühlen Verbindungsstellen und erneute Versteifungselemente dar. Zusätzlich bedeutet der Zusatz thermoplastischer Fasern eine Erweiterung der vorliegenden

Porenabmessungen nach erfolgter Hitzebehandlung. Auf diese Weise ist es möglich, durch kontinuierliches Zudosieren von thermoplastischen Fasern während der Bildung der Absorptionsschicht den Anteil thermoplastischer Fasern zum Deckblatt hin kontinuierlich 5 zu steigern, wodurch ein ebenso kontinuierlicher Anstieg der Porengrößen resultiert. Thermoplastische Fasern können aus einer Vielzahl thermoplastischer Polymere gebildet werden, die einen Schmelzpunkt von weniger als 190°C, bevorzugt zwischen 75°C und 175°C aufweisen. Bei diesen Temperaturen ist noch keine Schädigung 10 der Cellulosefasern zu erwarten.

Die vorstehend beschriebenen Synthesefasern können beispielsweise eine Länge von 1 bis 200 mm und einem Durchmesser von 0,1 bis 100 Denier (Gramm pro 9 000 Meter) haben. Bevorzugte thermoplastische 15 Fasern weisen eine Länge von 3 bis 50 mm, besonders bevorzugt eine Länge von 6 bis 12 mm auf. Der bevorzugte Durchmesser der thermoplastischen Faser liegt zwischen 1,4 und 10 Decitex, besonders bevorzugt zwischen 1,7 und 3,3 Decitex (Gramm pro 10 000 Meter). Die Fasern können verschiedene Formen haben, z.B. 20 gewebeartige, schmale zylinderartige, geschnitten-/spaltgarnartige, stapelfaserartige oder endlosfaserartige.

Die Fasern in der erfindungsgemäßen absorbierenden Zusammensetzung können hydrophil oder hydrophob sein. Kombinationen aus beider 25 Faserformen sind möglich. Gemäß der Definition von Robert F. Gould in der Publikation "Kontaktwinkel, Benetzbarkeit und Adhäsion", American Chemical Society (1964) wird eine Faser als hydrophil bezeichnet, wenn der Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und der Faser (bzw. ihrer Oberfläche) kleiner als 90° ist, oder wenn die Flüssigkeit zum spontanen Spreiten auf derselben 30 Oberfläche tendiert. Beide Vorgänge sind in aller Regel coexistent. Umgekehrt wird eine Faser als hydrophob bezeichnet, wenn ein Kontaktwinkel von größer als 90° ausgebildet wird und kein Spreiten beobachtet wird.

35 Bevorzugt wird hydrophiles Fasermaterial eingesetzt. Besonders bevorzugt gelangt Fasermaterial zum Einsatz, das zur Körperseite hin schwach hydrophil und in der Region um die hochquellfähigen Hydrogele am stärksten hydrophil ist. Im Herstellungsprozeß wird 40 durch den Einsatz von Schichten unterschiedlicher Hydrophilie ein Gradient erzeugt, der die auftreffende Flüssigkeit zum Hydrogel kanalisiert, wo letztendlich die Absorption erfolgt.

Geeignete hydrophile Fasern für den Einsatz in der erfindungsge-45 mäßen absorbierenden Zwischenschicht sind beispielsweise Cellulosefasern, modifizierte Cellulosefasern, Rayon, Polyesterfasern wie z. B. Polyethylenterephthalat (DACRON®), und hydrophiles Ny-

lon (HYDROFIL®). Geeignete hydrophile Fasern können auch erhalten werden durch Hydrophilierung hydrophober Fasern, wie z.B. die Behandlung thermoplastischer Fasern, erhalten aus Polyolefinen (wie z. B. Polyethylen oder Polypropylen, Polyamide, Polystyrole, Polyurethane usw.) mit Tensiden oder Silica. Aus Kostengründen und aus Gründen der Verfügbarkeit werden jedoch Cellulosefasern bevorzugt.

Die hochquellfähigen Hydrogelpartikeln werden in das beschriebene Fasermaterial eingebettet. Dies kann auf vielfältige Weise geschehen, indem man z. B. mit dem Hydrogelmaterial und den Fasern zusammen eine Absorptionsschicht in Form einer Matrix aufbaut, oder durch Einlagerung hochquellfähiger Hydrogele in Schichten aus Fasergemisch, wo sie letztendlich fixiert werden, sei es durch Haftmittel oder Laminierung der Schichten.

Die flüssigkeitsaufnehmende und -verteilende Fasermatrix kann dabei aus synthetischer Faser oder Cellulosefaser oder einem Gemisch aus synthetischer Faser und Cellulosefaser bestehen, wobei das Mischungsverhältnis von (100 bis 0) synthetische Faser : (0 bis 100) Cellulosefaser variieren kann. Die eingesetzten Cellulosefasern können zur Erhöhung der Formbeständigkeit des Hygienerichts zusätzlich chemisch versteift sein.

Die chemische Versteifung von Cellulosefasern kann auf unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Zum einen kann eine Faserversteifung erreicht werden durch Zusatz geeigneter Überzüge / Coatings zum Fasermaterial. Derartige Zusätze schließen beispielsweise Polyamid-Epichlorhydrin-Überzüge (Kymene® 557 H, Polyacrylamid-Überzüge (beschrieben in U.S. Patent 3,556,932 oder als Handelsprodukt der Marke Parez® 631 NC, Melamin-Formaldehyd-Überzüge und Polyethylenimin-Überzüge mit ein.

Die chemische Versteifung von Cellulosefasern kann auch durch chemische Reaktion erfolgen. So kann z. B. die Zugabe von geeigneten Vernetzersubstanzen eine Vernetzung bewirken, die innerhalb der Faser stattfindet. Geeignete Vernetzersubstanzen sind typische Substanzen, die zur Vernetzung von Monomeren eingesetzt werden. Mit eingeschlossen, jedoch nicht limitiert darauf, sind C₂-C₈ Dialdehyde, C₂-C₈ Monoaldehyde mit säurer Funktionalität, und insbesondere C₂-C₉ Polycarbonsäuren. Spezifische Substanzen aus dieser Reihe sind beispielsweise Glutaraldehyd, Glyoxal, Glyoxylsäure, Formaldehyd und Citronensäure. Diese Substanzen reagieren mit mindestens 2 Hydroxyl-Gruppen innerhalb einer einzigen Cellulosekette oder zwischen zwei benachbarten Celluloseketten innerhalb einer einzelnen Cellulosefaser. Durch die Vernetzung erfolgt eine Verteilung der Fasern, die durch diese Be-

handlung eine größere Formbeständigkeit verliehen bekommen. Zusätzlich zu ihrem hydrophilen Charakter weisen diese Fasern einheitliche Kombinationen aus Versteifung und Elastizität auf. Diese physikalische Eigenschaft ermöglicht es, die kapillare Struktur auch bei gleichzeitigem Kontakt mit Flüssigkeit und Kompressionskräften beizubehalten und ein vorzeitiges Kollabieren zu verhindern.

Chemisch vernetzte Cellulosefaseren sind bekannt, vgl. beispielsweise WO-A-91/11162. Die chemische Vernetzung bewirkt eine Versteifung des Fasermaterials, was sich letztendlich in einer verbesserten Formbeständigkeit des gesamten Hygieneartikels wider spiegelt. Die einzelnen Schichten werden durch dem Fachmann bekannte Methoden, wie z. B. Verschmelzen durch Wärmebehandlung, Zugabe von Schmelzklebern, Latexbindern usw. miteinander verbunden.

Generell wird in der erfundungsgemäßen Verwendung als oder in der absorbierende(n) Zwischenschicht ein hydrophiliertes Vlies aus einem offenzelligem, elastischen Melamin/Formaldehydharzschaumstoff mit sehr niedrigen Formaldehydemissionen verwendet. Die Abmessungen (Dicke) der absorbierenden Zwischenschicht liegt bei Einsatz mit der Funktionalität als absorbent core im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 mm, bevorzugt zwischen 1 bis 5 mm. Bei Einsatz als Aquisitions- und Distributionsschicht in Kombination mit einer Speicherschicht liegt die Dicke zwischen 0,1 und 10 mm; bevorzugt zwischen 0,5 und 3 mm.

Das Topsheet kann auf unterschiedlichem Wege hergestellt werden, wie beispielsweise als Woven, Non-woven, versponnenes oder gekämmtes Fasergemisch. Bevorzugt wird gekämmtes Fasergemisch eingesetzt, das thermisch zum Topsheet gebunden wird. Das Flächengewicht des Topsheets beträgt bevorzugt 18 bis 25 g/m², eine Zugfestigkeit von mindestens 400 g/cm im trockenen Zustand und 55 g/cm im nassen Zustand.

Als Backsheet werden gewöhnlich flüssigkeitsundurchlässige Materialien eingesetzt, wie beispielsweise Polyolefine (z. B. Polyethylen-Backsheets), um die Kleidung des Trägers vor einem eventuellen Leakage zu schützen.

Die einzelnen Schichten, aus denen die Hygieneartikel aufgebaut sind, werden nach bekannten Methoden, wie Verschmelzen der Schichten durch Wärmebehandlung, Zugabe von Schmelzklebern, Latexbindern usw., miteinander verbunden. Die absorbierende Zwischenschicht wird zwischen Topsheet und Backsheet positioniert.

Meßmethoden

Tropfenaufnahmegeschwindigkeit

5 Auf eine ca. 5 mm dicke Schaumstoffschicht wird mit Hilfe einer Pipette ein einzelner Tropfen einer 0,9 %igen Kochsalzlösung aufgesetzt und die Zeit bestimmt bis der Tropfen in den Schaumstoff eingedrungen ist. War die Aufnahmezeit < 5 sec, so wurde der Schaumstoff als hydrophil bewertet.

10

Dichte

Jede geeignete gravimetrische Methode kann zur Dichtebestimmung des Schaumstoffes herangezogen werden. Ermittelt wird die Masse 15 an festem Schaumstoff pro Volumeneinheit Schaumstoffstruktur. Ein Verfahren zur Dichteermittlung des Schaumstoffes ist in der ASTM Methode Nr. D 3574-86, Test A, beschrieben. Diese Methode wurde ursprünglich zur Dichtebestimmung von Urethanschäumen entwickelt, kann aber auch zu diesem Zweck herangezogen werden. Danach wird 20 bei einer vorkonditionierten Probe, wie in der Methode beschrieben, bei 22 +/- 2 °C deren Trockenmasse und Volumen ermittelt. Volumenbestimmungen größerer Probenabmessungen werden unter Normaldruck durchgeführt.

25 Free swell capacity (FSC)

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des offenzelligen elastischen Melamin/Formaldehyd-Schaumstoffs bestimmt. Zur Bestimmung der FSC wird aus dem Schaumstoff-Muster eine Probe 30 geeigneter Größe, zum Beispiel eine Probe mit einer Fläche von ca. 1 cm x 1 cm, ausgeschnitten und ausgewogen. Diese Probe wird für 30 Minuten in einen Überschuß von 0,9 Gew.-%iger NaCl-Lösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalz-Lösung / 1 g Schaumstoff). Die Schaumstoffprobe wird anschließend für 10 Minuten abtropfen 35 gelassen, indem sie an einer Ecke aufgehängt wird, wobei ein Zusammenpressen der Probe unbedingt vermieden werden muß. Die Bestimmung der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswägen der Schaumstoff-Probe.

40 Akquisitionszeit

Der offenzellige elastische Melamin/Formaldehyd-Schaumstoff wird in 1,5 mm bzw. 2 mm bzw. 4 mm dicke Schichten geschnitten. Eine kommerziell verfügbare Windel wird vorsichtig aufgeschnitten, das 45 als Akquisitionsmedium dienende high-loft entnommen und statt dessen die offenzellige elastische Melamin/Formaldehyd-Schaumstoffschicht eingelegt. Die Windel wird wieder verschlossen. Die

Aufgabe von synthetischer Harpersatzlösung erfolgt durch eine Kunststoffplatte mit einem Ring in der Mitte (Innendurchmesser des Ringes 6,0 cm, Höhe 4,0 cm). Die Platte wird belastet mit zusätzlichen Gewichten, so daß die Gesamtbelastung der Windel 13,6 g/cm² beträgt. Die Kunststoffplatte wird auf der Windel so plaziert, daß der Mittelpunkt der Windel gleichzeitig die Mitte des Aufgaberinges darstellt. Es werden dreimal 60 ml 0,9 Gew.-%ige Kochsalz-Lösung aufgegeben. Die Kochsalz-Lösung wird in einem Meßzylinder abgemessen und durch den Ring in der Platte in einem Schuß auf die Windel aufgegeben. Gleichzeitig mit der Aufgabe wird die Zeit gemessen, die zum kompletten Eindringen der Lösung in die Windel notwendig ist. Die gemessene Zeit wird als Akquisitionszeit 1 notiert. Danach wird die Windel mit einer Platte für 20 Minuten belastet, wobei die Belastung weiterhin bei 13,6 g/cm² gehalten wird. Danach erfolgt die zweite Aufgabe der Flüssigkeit. Die gemessene Zeit wird als Akquisitionszeit 2 notiert. Bei der Bestimmung von Akquisitionszeit 3 wird auf die gleiche Weise verfahren.

20 Spezifische Oberfläche

Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche erfolgt nach der BET-Methode gemäß DIN 66132.

25 Formaldehyd-Emission

Die Bestimmung erfolgte nach der Edana-Methode 210.1-99 (Prüfung nach EU Norm EN ISO 14184-1)

1g der zu untersuchenden Schaumprobe wird in kleine Stücke geschnitten zusammen mit 100 ml Wasser in einen Erlenmeyerkolben gefüllt und dicht verschlossen. Der Erlenmeyerkolben wird in ein auf 40°C temperiertes Wasserbad gesetzt und dort unter regelmäßigen Schütteln für 60 min belassen. Anschließend wird die erhaltene Lösung abfiltriert bzw. der Schaum ausgedrückt. In der erhaltenen Lösung wird der Formaldehydgehalt nach dem Acetylaceton-Verfahren bestimmt.

Sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

75 Teile eines sprühgetrockneten Melamin/Formaldehyd-Vorkondensates (Molverhältnis 1:3) wurden in 25 Teilen Wasser gelöst. Dieser Harzlösung wurden 3 % Ameisensäure, 2 % eines Na-_{C₁₂/C₁₈}-Alkan-

sulfonats und 19 % Pentan, jeweils bezogen auf das Harz, zugesetzt. Die Mischung wurde kräftig gerührt und anschließend in einer Schäumform aus Polypropylen durch Einstrahlung von Mikrowellenenergie bei 2,54 GHz verschäumt. Der Schaumstoff wurde bei 5 100°C getrocknet und anschließend bei 220°C 30 min getempert. Der so hergestellte Melamin/Formaldehyd-Schaumstoff war hydrophil und hatte eine Dichte von 10 g/l. Die nach 1 h Lagerung bei 40°C in Wasser gemessene Formaldehydfreisetzung betrug 150 mg Formaldehyd / kg Schaumstoff. Die freie Aufnahmekapazität (FSC), 10 bestimmt durch Teebeuteltest, betrug 103 g/g. Der Schaumstoff hatte eine spezifische Oberfläche, bestimmt nach BET-Methode, von 5,3 m²/g.

Vergleichsbeispiel 2

15 70 Teile eines sprühgetrockneten Melamin/Formaldehyd-Vorkondensates (Molverhältnis 1:1,6) wurden in 30 Teilen Wasser gelöst. Dieser Harzlösung wurden 3 % einer Emulgatormischung aus einem Alkanolamid und einem ethoxylierten Fettalkohol sowie 3 % Ameisensäure und 10 % Pentan zugesetzt. Die Mischung wurde verschäumt, 20 der Schaum getrocknet und getempert wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben. Der auf diese Weise hergestellte Schaumstoff war hydrophob, seine Dichte betrug ebenfalls 10 g/l. Die Formaldehydabspaltung betrug weniger als 20 mg Formaldehyd / kg Schaumstoff.

25 Beispiele 1 bis 15

5 mm starke Schaumstoffsichten des nach Vergleichsbeispiel 2 hergestellten Schaumstoffs wurden in 1 %ige wässrige Lösungen der in Tabelle 1 angegebenen Beschichtungsmittel eingelegt und durch Walken vollständig benetzt. Die Schaumproben wurden nach jeweils 30 min aus der Lösung entnommen, abgepresst und an der Luft für ca. 18 Stunden vorgetrocknet. Anschließend wurden die Proben bei 110°C im Vakuum für 1 Stunde getrocknet. Danach waren alle behandelten Schaumstoffproben hydrophiliert, vgl. Tabelle 1.

35 Herstellung von Tensid 1

121 g einer 53%igen wässrigen Lösung eines Polyethylenimins mit einem zahlenmittlerem Molekulargewicht von ca. 5000 wurde bei 120°C und 25 mbar entwässert. Bei 80°C wurde das unter Stickstoff 40 gerührte Polyethylenimin mit 15,5 g C₁₂-C₁₄-Fettsäure (SZ 271 g KOH/g) (Edenor® C 12 70, Fa. Henkel) versetzt. Nach Erwärmen wurde 6 Stunden bei 160°C gerührt. Das sich bildende Reaktionswasser wurde abdestilliert. Nach Abkühlen auf 140°C wurden 51,8 g Ameisensäure zugetropft und 4,5 Stunden bei 140°C nachgerührt. 45 Nach beendeter Amidierung wurde auf 90°C abgekühlt und unter Rühren 230 ml vollentsalztes Wasser zugegeben. Man erhielt 332 g ei-

ner 31,5%igen wässrigen Lösung eines zu 5,0% mit C₁₂-C₁₄-Fettsäure und erschöpfend mit Ameisensäure amidierten Polyethylenimins.

Herstellung von Tensid 2

5

In einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 20,0 g (0,1 Mol) Bis(aminopropyl)piperazin in 200 g Aceton gelöst. Dazu wurden 22,2 g (0,1 Mol) Isophorondiisocyanat so zugetropft, dass die 10 Temperatur nicht über 30 °C stieg. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde am Rückfluss gerührt und anschließend 110 g HCl (1 n) und 100 g Wasser zugegeben. Anschließend wurde das Aceton unter verminderter Druck abdestilliert. Man erhielt eine Polyharnstofflösung mit einem Feststoffgehalt von 16,7 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,2.

Meßbedingungen der K-Werte für die in Tabelle 1 genannten Polymeren:

20

	Polymer	Lösemittel	Polymer-Konzentration der Lösung [Gew.-%]	pH der Lösung
	Polyvinylamin	3%ige wässrige NaCl-Lösung	0,5	11,0
25	Polyacrylsäure	Wasser	1,0	7,0 (neutralisiert mit NaOH)
	Polysin	Wasser	1,0	10,3
30	Copolymer aus Acrylamid und Vinylimidazol	3%ige wässrige NaCl-Lösung	0,1	8,0
	Copolymer aus Acrylamid und N-Triethylammoniummethylacrylesterchlorid	3%ige wässrige NaCl-Lösung	0,1	4,8
35				

Tabelle 1

40

	Beispiel	Beschichtungsmittel	Hydrophil	Hydrophob
	Vergleich 1	-	X	
	Vergleich 2	-		X
45	1	Diglycerinmonooleat	X	
	2	Sorbitanmonooleat	X	

Beispiel	Beschichtungsmittel	Hydrophil	Hydrophob
3	Umsetzungsprodukt eines ungesättigten C ₁₃ C ₁₅ -Oxoalkohols mit jeweils 4 Ethylenoxideinheiten und jeweils 4 Propylenoxideinheiten	X	
4	Gemisch aus 25 % Stearylalkohol und 75 % eines Umsetzungsproduktes aus Cetylstearylalkohols mit 6 Ethylenoxideinheiten	X	
5	Polyacrylsäure, K-Wert 110	X	
6	Polyvinylamin, K-Wert 90	X	
7	N-Methylaminopropyltrimethoxysilan	X	
8	Amino-modifiziertes Silikon-Polyethercopolymer, Nuwet® 300, Firma OSi	X	
9	Polyalkylenoxid-modifiziertes Polydimethylsiloxan, Nuwet 500, Firma OSi	X	
10	Organo-modifiziertes Polymethylsiloxan, Nuwet® 100, Firma OSi	X	
11	Reaktionsgemisch aus Polyvinylamin (K-Wert 90) und Ethylenglycoldiglycidylether im Gew.-Verhältnis 40/1	X	
12	Copolymer aus Acrylamid und Vinylimidazol mit einem molaren Verhältnis von 1/1, K-Wert 30	X	
13	Copolymer aus Acrylamid und N-Trimethylammoniummethacrylesterchlorid mit einem molaren Verhältnis von 1/1, K-Wert 30	X	
14	Tensid 1	X	
15	Tensid 2	X	

Beispiel 16

40

Der nach Beispiel 10 hydrophilierte Melamin-Formaldehydharz-Schaum wurde in 2 mm dicke Schichten geschnitten. Eine kommerziell verfügbare Windel wurde vorsichtig aufgeschnitten, das high-loft entnommen und statt dessen die 2 mm dicke Schaumschicht eingelegt. Die Windel wurde wieder verschlossen. Danach wurden die Zeiten bestimmt, die für die Aufnahme von 3 aufeinanderfolgenden

Zugaben von jeweils 60 ml synthetischem Urin benötigt wurden. Die Meßwerte sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 17

5

Entsprechend dem Beispiel 16 wurde eine entsprechend Beispiel 6 hydrophilerter Schaum in eine Windel eingearbeitet und die Akquisitionszeiten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

10

Vergleichsbeispiel 3

Eine kommerziell verfügbare Windel wurde vorsichtig aufgeschnitten, das high-loft entnommen, anschließend wieder eingelegt und 15 die Windel wiederum verschlossen. Diese Vorgehensweise sollte eine optimale Vergleichbarkeit sicherstellen. Anschließend wurden die Akquisitionszeiten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

20 Vergleichsbeispiel 4

Der nach Vergleichsbeispiel 2 hergestellte formaldehydarme Schaum aus Melamin/Formaldehyd-Kondensat wurde wie in Beispiel 16 beschrieben in eine Windel eingearbeitet. Anschließend wurden die 25 Akquisitionszeiten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 5

30 Der nach Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Schaum aus Melamin/Formaldehyd-Kondensat wurde wie in Beispiel 16 beschrieben in eine Windel eingearbeitet. Anschließend wurden die Akquisitionszeiten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

35 Tabelle 2

	Windel	Zeit für die Aufnahme der ersten 60 ml [sec]	Zeit für die Aufnahme der zweiten 60 ml [sec]	Zeit für die Aufnahme der dritten 60 ml [sec]
40	Vgl. Beispiel 3	7	19	29
	Vgl. Beispiel 4	80	125	148
	Vgl. Beispiel 5	3	6	8
	Beispiel 16	3	4	6
45	Beispiel 17	4	6	8

29

Die Tabelle 2 lässt erkennen, dass die Akquisitionszeiten des hydrophilierten, formaldehydarmen Schaums signifikant besser sind als die einer kommerziell erhältlichen Windel und auf dem gleichen Niveau liegen wie bei dem ursprünglichen formaldehydreichen Schaum, der nach Vergleichsbeispiel 1 hergestellt wurde.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Hydrophile, offenzellige, elastische Schaumstoffe aus Melamin/Formaldehyd-Harzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Tropfenaufnahmgeschwindigkeit von weniger als 5 Sekunden und eine Formaldehyd-Emission nach der EU Norm EN ISO 14184-1 von weniger als 100 mg Formaldehyd / kg Schaustoff haben.
- 10 2. Hydrophile, offenzellige, elastische Schaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Dichte von 5 bis 200 g/l, eine spezifische Oberfläche (bestimmt nach BET) von mehr als 0,5 m²/g und eine Free Swell Capacity von mehr als 20 g/g haben.
- 15 3. Hydrophile, offenzellige, elastische Schaumstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie im nassen Zustand eine Zugfestigkeit von >60 J/m² aufweisen.
- 20 4. Verfahren zur Herstellung von hydrophilen, offenzelligen, elastischen Schaumstoffen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - (a) eine wässrige Lösung oder Dispersion, die jeweils mindestens ein Melamin/Formaldehyd-Vorkondensat, einen Emulgator, ein Treibmittel und einen Härter enthalten, unter Ausbildung eines Schaumstoffs und Vernetzen des Vorkondensates erhitzt,
 - 30 (b) den Schaumstoff dann während einer Zeit von 1 bis 180 Minuten bei 120 bis 300°C tempert, wobei flüchtige Anteile entfernt werden, und
 - 35 (c) ihn während des Temperns oder danach mit mindestens einem Hydrophilierungsmittel und/oder mit Ozon, einer Coronaentladung oder einem Plasma behandelt.
- 40 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Melamin/Formaldehyd-Vorkondensat einsetzt, bei dem das Molverhältnis Melamin zu Formaldehyd 1 : 1,0 bis 1 : 1,9 beträgt.
- 45 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Melamin/Formaldehyd-Vorkondensat einsetzt, bei dem das Molverhältnis Melamin zu Formaldehyd 1 : 1,3 bis 1 : 1,8 beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophilierungsmittel mindestens ein Tensid einsetzt.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophilierungsmittel Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltende Polymere einsetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekenn-
10 zeichnet, daß man als Hydrophilierungsmittel Polyalkylengly-
kole und/oder Polymerisate von monoethylenisch ungesättigten
Carbonsäuren einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man
15 als Hydrophilierungsmittel Vinylamineinheiten enthaltende Po-
lymerisate und/oder Polyethylenimine einsetzt.
11. Hydrophile, offenzellige, elastische Schaumstoffe, dadurch
gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind nach dem Verfahren
20 nach einem der Ansprüche 4 bis 10.
12. Verwendung der hydrophilen, offenzelligen, elastischen
Schaumstoffe aus Melamin/Formaldehyd-Harzen nach den Ansprü-
chen 1 bis 3 in Hygieneartikeln zur Aufnahme, Verteilung und
25 Immobilisierung von Körperflüssigkeiten.
13. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es
sich bei den Hygieneartikeln um Babywindeln, Inkontinenzpro-
dukten, Damenhygieneartikel, Wundauflagen oder Wundverbände
30 handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/10848A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J9/00 C08J9/14 C08J9/36 A61L15/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 220 506 A (BASF AG) 6 May 1987 (1987-05-06) page 1, line 32 -page 1, line 40 claims 1,2 ---	1-13
A	EP 0 017 671 A (BASF AG) 29 October 1980 (1980-10-29) cited in the application page 2, line 19 -page 4, line 10 claims 1,2 ---	1-13
A	DE 31 38 862 A (BASF AG) 19 May 1982 (1982-05-19) claims 1,2 ---	1-13

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

28 January 2002

05/02/2002

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/10848

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 292 777 A (STONE KEITH J ET AL) 8 March 1994 (1994-03-08) column 5, line 16 -column 6, line 39 claims 1,3,4 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/10848

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0220506	A 06-05-1987	DE	3534738 A1 AT 61617 T DE 3678097 D1 EP 0220506 A2 JP 2025443 C JP 7059649 B JP 62074936 A US 4666948 A	09-04-1987 15-03-1991 18-04-1991 06-05-1987 26-02-1996 28-06-1995 06-04-1987 19-05-1987
EP 0017671	A 29-10-1980	DE	2915467 A1 AT 2224 T AU 531639 B2 AU 5751280 A BR 8002360 A CA 1151350 A1 DE 2964510 D1 DE 3037682 A1 DK 160780 A ,B, EP 0017671 A1 ES 490632 D0 ES 8101098 A1 FI 800888 A ,B, JP 1463433 C JP 55142628 A JP 63008976 B NO 801102 A ,B, US 4511678 A US 4540717 A	30-10-1980 15-01-1983 01-09-1983 23-10-1980 02-12-1980 02-08-1983 17-02-1983 19-05-1982 18-10-1980 29-10-1980 01-12-1980 01-03-1981 18-10-1980 28-10-1988 07-11-1980 25-02-1988 20-10-1980 16-04-1985 10-09-1985
DE 3138862	A 19-05-1982	DE	3138862 A1	19-05-1982
US 5292777	A 08-03-1994	AU	671955 B2 AU 2485692 A BR 9206361 A CA 2114524 A1 CN 1071437 A ,B CZ 9400302 A3 EG 19702 A EP 0598062 A1 FI 940652 A HU 68794 A2 JP 6509834 T KR 226395 B1 MX 9204673 A1 NO 940454 A NZ 243907 A PL 171302 B1 PT 100772 A ,B SG 66242 A1 SK 15494 A3 TR 26941 A WO 9304115 A1 US 5652194 A US 5387207 A	19-09-1996 16-03-1993 01-03-1995 04-03-1993 28-04-1993 13-07-1994 31-10-1995 25-05-1994 14-03-1994 28-07-1995 02-11-1994 15-10-1999 01-03-1993 12-04-1994 26-09-1995 28-03-1997 30-09-1993 20-07-1999 05-10-1994 29-08-1994 04-03-1993 29-07-1997 07-02-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/10848A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J9/00 C08J9/14 C08J9/36 A61L15/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 220 506 A (BASF AG) 6. Mai 1987 (1987-05-06) Seite 1, Zeile 32 -Seite 1, Zeile 40 Ansprüche 1,2 ---	1-13
A	EP 0 017 671 A (BASF AG) 29. Oktober 1980 (1980-10-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 19 -Seite 4, Zeile 10 Ansprüche 1,2 ---	1-13
A	DE 31 38 862 A (BASF AG) 19. Mai 1982 (1982-05-19) Ansprüche 1,2 ---	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

28. Januar 2002

05/02/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10848

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 292 777 A (STONE KEITH J ET AL) 8. März 1994 (1994-03-08) Spalte 5, Zeile 16 -Spalte 6, Zeile 39 Ansprüche 1,3,4 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10848

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0220506	A	06-05-1987	DE	3534738 A1		09-04-1987
			AT	61617 T		15-03-1991
			DE	3678097 D1		18-04-1991
			EP	0220506 A2		06-05-1987
			JP	2025443 C		26-02-1996
			JP	7059649 B		28-06-1995
			JP	62074936 A		06-04-1987
			US	4666948 A		19-05-1987
EP 0017671	A	29-10-1980	DE	2915467 A1		30-10-1980
			AT	2224 T		15-01-1983
			AU	531639 B2		01-09-1983
			AU	5751280 A		23-10-1980
			BR	8002360 A		02-12-1980
			CA	1151350 A1		02-08-1983
			DE	2964510 D1		17-02-1983
			DE	3037682 A1		19-05-1982
			DK	160780 A , B,		18-10-1980
			EP	0017671 A1		29-10-1980
			ES	490632 D0		01-12-1980
			ES	8101098 A1		01-03-1981
			FI	800888 A , B,		18-10-1980
			JP	1463433 C		28-10-1988
			JP	55142628 A		07-11-1980
			JP	63008976 B		25-02-1988
			NO	801102 A , B,		20-10-1980
			US	4511678 A		16-04-1985
			US	4540717 A		10-09-1985
DE 3138862	A	19-05-1982	DE	3138862 A1		19-05-1982
US 5292777	A	08-03-1994	AU	671955 B2		19-09-1996
			AU	2485692 A		16-03-1993
			BR	9206361 A		01-03-1995
			CA	2114524 A1		04-03-1993
			CN	1071437 A , B		28-04-1993
			CZ	9400302 A3		13-07-1994
			EG	19702 A		31-10-1995
			EP	0598062 A1		25-05-1994
			FI	940652 A		14-03-1994
			HU	68794 A2		28-07-1995
			JP	6509834 T		02-11-1994
			KR	226395 B1		15-10-1999
			MX	9204673 A1		01-03-1993
			NO	940454 A		12-04-1994
			NZ	243907 A		26-09-1995
			PL	171302 B1		28-03-1997
			PT	100772 A , B		30-09-1993
			SG	66242 A1		20-07-1999
			SK	15494 A3		05-10-1994
			TR	26941 A		29-08-1994
			WO	9304115 A1		04-03-1993
			US	5652194 A		29-07-1997
			US	5387207 A		07-02-1995

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.